

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 784.885

Procédé de réalisation de réactions catalytiques de gaz.

Société dite : STUDIEN-UND VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT. m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 28 janvier 1935, à 16<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 6 mai 1935. — Publié le 27 juillet 1935.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 2 février 1934. — Déclaration du déposant.)

Il est connu d'utiliser de l'huile chaude en circulation dans les réactions catalytiques de gaz, pour maintenir la température constante et pour enlever la chaleur de la réaction. En particulier, pour des appareils qui doivent travailler au voisinage de la pression atmosphérique et à des températures de 200 à 300°, il est connu d'utiliser des bains d'huile avec de l'huile en circulation, de placer le catalyseur sous forme grenue dans des poches imperméables à l'huile, de suspendre ces poches dans le bain d'huile et de les faire traverser par le gaz à transformer. On a constaté que, lors du renouvellement du catalyseur, ce mode de travail ne donne pas satisfaction. Lorsque l'on retire du bain d'huile les poches de catalyseur, on rencontre beaucoup de difficultés. De même, on a constaté qu'il était malaisé de vider le catalyseur des poches qui sont soudées pour être imperméables à l'huile. Conformément à l'invention, les chambres en forme de poche ne sont plus remplies de catalyseur mais sont parcourues par l'huile en circulation. De ce fait, les poches peuvent être éventuellement plus épaisses. Les poches parcourues par l'huile peuvent être amenées près les unes des autres, par exemple, de façon qu'il y ait un espace intercalaire de

12 mm. On remplit cet espace intercalaire avec le catalyseur mis sous forme grenue ou autre. On peut maintenir constante, avec de bons résultats, la température du catalyseur et évacuer la chaleur de la réaction. Il est en outre possible, sans plus, d'enlever de l'appareil par le bas le catalyseur ou d'en remettre par le haut. Les figures 1 et 2 représentent un appareil avec plusieurs chambres de contact (en pratique, on utilisera par exemple jusqu'à 100 chambres de contact dans un appareil). Entre les poches à huile se trouve porté, par une plaque perforée, le catalyseur grenu. Les poches à huile comportent à l'intérieur une cloison de séparation allant presque jusqu'au fond, de façon à faire circuler l'huile jusque dans le fond. Les canalisations d'arrivée A des poches à huile se réunissent en un collecteur commun, de même que les canalisations de sortie B de l'huile en circulation. Les collecteurs passent à travers des garnitures dans la paroi verticale du récipient C renfermant les poches. Le gaz est amené au-dessus des poches dans une chambre de distribution D et en dessous des poches, en E, le gaz est évacué avec les produits de la réaction qui peuvent être séparés, par exemple, par refroidissement. En faisant tourner une plaque perforée I sous

Prix du fascicule : 5 francs.

Best Available Copy

les poches et en ouvrant le fond G, la masse de contact peut être retirée de l'appareil comme d'un silo. En ouvrant le couvercle H, la masse de contact peut être réintroduite de nouveau, après extraction et régénération éventuelles.

Le procédé s'est révélé comme particulièrement avantageux car il a montré que, par exemple dans la synthèse de l'essence à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène, on recueille dans le catalyseur des types de paraffine particulièrement précieux, fondant à plus de 100° qui peuvent être extraits de préférence dans un appareil d'extraction spécial. De même, avec ce mode de travail, la masse de contact peut être réduite dans un four de réduction, de construction spéciale, dans des conditions optima, par exemple à 400°, puis être réintroduite de nouveau facilement dans le grand appareil.

Comme réactions catalytiques pouvant être réalisées conformément au procédé suivant l'invention, on a, en outre, la fabrication du méthane à partir d'oxyde de carbone et d'hydrogène ou à partir d'anhydride carbonique et d'hydrogène ou encore, par exemple, l'hydrogénation de l'éthylène et de l'acétylène, et en outre la suppression de la nocivité du gaz d'éclairage par hydrogénation de l'oxyde de carbone. On a encore les réactions d'oxydation pourvu que celles-ci s'exécutent à température suffisamment basse pour que l'on puisse utiliser de l'huile en circulation pour enlever la chaleur de la réaction. Comme catalyseurs, on a ceux qui sont courants dans les procédés d'hydrogénation ou d'oxydation, par exemple des catalyseurs contenant du fer, du nickel et du cobalt ou des catalyseurs contenant du manganèse et ceux contenant du fer. Ils sont, de préférence, comprimés sous forme de morceaux ou de pastilles ou mis sur des supports pour être utilisés.

On a, en outre, constaté que l'on a une forme de réalisation du procédé particulièrement avantageuse, qui convient en particulier pour des appareils de grosse industrie, lorsque l'on utilise à la place de poches d'huile un système de tubes profilés parcourus par l'huile. Dans cette forme de réalisation, on peut satisfaire de façon particulièrement avantageuse au point de

vue industriel à une condition reconnue comme nécessaire pour la réalisation de certaines réactions particulièrement sensibles à la température, comme, par exemple, la réduction de l'oxyde de carbone pour donner des carbures d'hydrogène à plusieurs chaînons, condition qui consiste à diviser la masse du catalyseur en couches très minces dont l'épaisseur, pour des raisons de fonctionnement, doit osciller seulement entre un petit nombre de millimètres, par exemple entre 10 et 15 mm.

On a déjà proposé, pour la construction d'appareils de contact de ce genre, d'utiliser des tubes de section ronde, par exemple, dans des chaudières dites tubulaires où pour mieux utiliser la place, l'huile doit se trouver à l'intérieur des tubes et la masse des catalyseurs à l'extérieur de ceux-ci, c'est-à-dire entre les tubes. On voit cependant facilement qu'entre les tubes ronds il ne peut y avoir que des couches d'épaisseur très inégales et variables.

Cela n'est pas le cas, si au lieu de tubes ronds, on prend des tubes à profil plat. On pourrait, par exemple, placer à côté les uns des autres, par exemple des tubes d'acier étiré sans soudure avec section elliptique rectangulaire en losange ou autre surface plane, ces tubes étant décalés de préférence les uns par rapport aux autres d'une distance égale à un diamètre.

Les figures 3, 4 et 5 représentent des dispositions de ce genre.

Les figures 6 et 7 représentent un exemple de construction d'un appareil complet fait de tubes plats. Les espaces intercalaires qui se produisent laissent le chemin libre pour la masse de contact afin que celle-ci puisse descendre de haut en bas sous l'action de la pesanteur lors du remplissage et de la vidange, comme on le voit sur le dessin.

Par le choix de formes de section appropriées et de dimensions convenables pour les sections, ainsi que par le choix des distances entre tubes on peut se conformer, très étroitement, à toutes les nécessités. En particulier, on a constaté que les conditions de synthèse de l'essence peuvent être facilement remplies en ce qui concerne une épaisseur de couche suffisamment faible et uniforme de 10 à 15 mm.

Il est connu de dudgeonner des tubes profilés dans des plaques tubulaires après avoir élargi, au préalable, un petit bout des extrémités du tube en leur donnant une  
 5 forme ronde. On a constaté que, grâce à cela, il était possible, au moyen de tubes profilés et de plaques tubulaires, de construire des appareils de contact qui satisfont, de façon remarquable, à toutes les  
 10 conditions mentionnées ci-dessus.

Le but particulier des appareils en question ici : à savoir l'obtention de couches de catalyseur, uniformes, de faible épaisseur, par exemple 10 à 15 mm. ne peut être  
 15 obtenue que lorsque les extrémités rondes des tubes sont enfoncées plus ou moins dans les intervalles des deux tubes voisins. Ceci peut se faire sans difficulté lorsque tous les tubes d'un système sont dudgeon-  
 20 nés de chaque côté dans une plaque tubulaire commune.

Cette forme de réalisation est particulièrement avantageuse. Si l'on dispose les tubes profilés horizontalement et les plaques  
 25 tubulaires verticalement, on peut pour le remplissage et la vidange de la masse de catalyseur, introduire celui-ci facilement par en haut dans le système tubulaire et le retirer par en bas. La chambre de réaction est fermée de façon complètement  
 30 étanche à l'huile par les tubes sans soudure, les plaques tubulaires et les points de dudgeonnage qui sont très sûrs en fonctionnement, sans avoir l'insécurité des tubes soudés. Enfin, la liaison rigide de  
 35 plusieurs tubes, fixés à côté les uns des autres, avec les plaques tubulaires assure l'invariabilité de la position, presque au millimètre, des différents tubes les uns par  
 40 rapport aux autres, dans toutes les conditions de service. On peut encore améliorer, comme cela est connu, cette invariabilité au moyen de plaques intermédiaires. De ce fait, on maintient facilement, de façon  
 45 particulièrement bonne, les épaisseurs des couches même dans de grands appareils industriels.

Les figures 8 et 9 représentent schématiquement un appareil de contact dans  
 50 lequel les tubes profilés J sont dudgeonnés de chaque côté dans une plaque tubulaire commune K. Le gaz de la réaction entre

en L et sort en M. En N, l'huile de circulation entre dans la chambre de répartition d'huile O et, de là, passe par les tubes J dans la chambre de sortie P, qu'elle quitte en Q. R est une plaque intermédiaire servant à mieux fixer la position des tubes. La masse de contact S remplit la chambre comprise entre les tubes J dont quelques-uns seulement ont été représentés sur les figures 8 et 9.

Comme huile utilisable pour régler la température, on peut utiliser les huiles naturelles ou artificielles ainsi que d'autres liquides organiques à point d'ébullition élevé ainsi que des mélanges de ces matières. A la place d'huiles de ce genre, on peut utiliser également de l'eau surchauffée ou des solutions aqueuses surchauffées. En ce cas, les poches ci-dessus ne sont plus utilisables, mais seulement les tubes profilés qui, cependant, du fait des pressions qui se produisent, doivent avoir des parois renforcées de façon appropriée. On peut utiliser également des liquides organiques sous pression élevée. La pression élevée peut être produite, soit par la vapeur propre du liquide, soit au moyen de gaz comprimé, par exemple d'azote, et on obtient alors, dans les deux cas, une élévation du point d'ébullition du liquide en circulation. On peut utiliser également des sels fondus et des métaux à faible point de fusion, en particulier du mercure.

Le réglage de la température peut se faire de façon plus intense grâce à ce que les tubes profilés qui pénètrent dans la masse de catalyseur sont pourvus de nervures, ainsi qu'on le voit sur la figure 10, ce qui augmente la transmission de la chaleur de la réaction de la masse de catalyseur aux tubes profilés et au liquide qui circule dans ceux-ci.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé de réalisation de réactions catalytiques de gaz en utilisant un agent de circulation liquide pour maintenir constante la température, procédé caractérisé par le fait que pour obtenir un réglage précis de la température, la masse de contact est divisée en couches minces d'épaisseur uniforme et que la réaction s'effectue dans des espaces qui sont constitués par

les parois extérieures de chambres remplies par le liquide en circulation, réglant la température, ou par des surfaces conductrices de la chaleur reliées aux parois extérieures des tubes.

2° Dispositif pour la réalisation du procédé ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on fait circuler le liquide de circulation dans des espaces creux, en forme de poches, tandis que le catalyseur est disposé entre les espaces dans lesquels passe le liquide en circulation.

Ce dispositif peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Le liquide en circulation passe dans des tubes profilés plats, qui ont une section telle et qui sont disposés les uns par rapport aux autres de façon telle que la masse de catalyseur qui se trouve entre les tubes est divisée en couches d'épaisseur partout aussi uniforme que possible et peut, pour le remplissage et la vidange, se déplacer sous l'action de la pesanteur, de haut en bas, à travers le système tubulaire.

b. Les tubes profilés sont disposés horizontalement et ils sont dudgeonnés, au moyen de leurs extrémités circulaires, dans des plaques tubulaires communes, disposées verticalement.

30

c. Dans le cas de la réduction catalytique de l'oxyde de carbone pour donner des carbures d'hydrogène à plusieurs chaînons, toutes les particules de catalyseur se trouvent à moins de 10 mm. d'une paroi de tube quelconque.

35

d. Les tubes ont une forme telle que, par suite de leur profil extérieur ou de la forme de leurs parois extérieures en contact avec le catalyseur, ils satisfassent aux conditions de la catalyse en ce qui concerne la bonne transmission de la chaleur, tandis que l'intérieur du tube a une forme permettant de supporter les pressions intérieures.

40  
45

Société dite : STUDIEN-UND  
VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT m. b. H.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNOT et RENOY,

Fr 784.095

Société dite :  
Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft m. b. H.

2 planches. — Pl. I

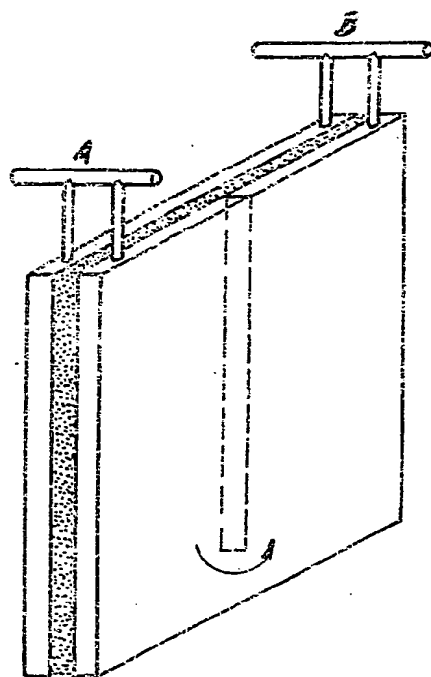


Fig. 1

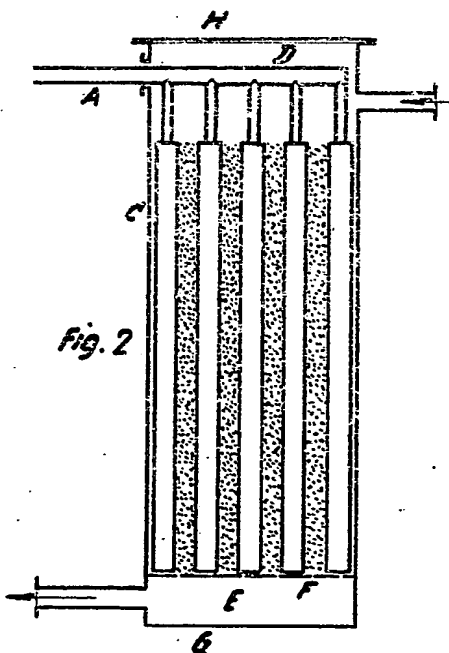


Fig. 2

Best Available Copy

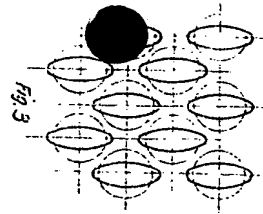


Fig. 3

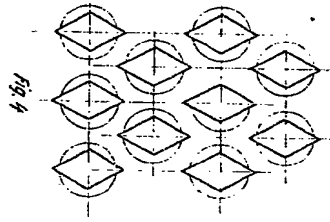


Fig. 4

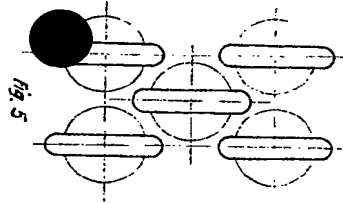


Fig. 5

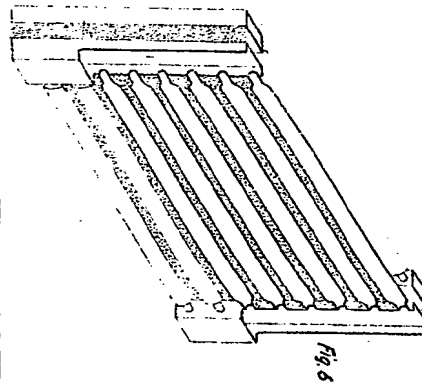


Fig. 6

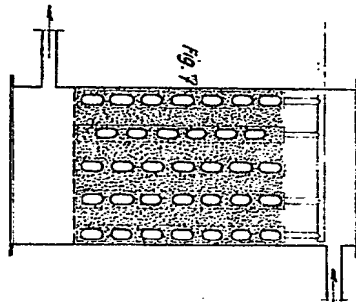


Fig. 7

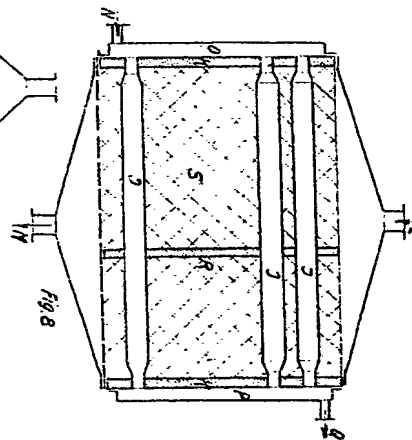


Fig. 8

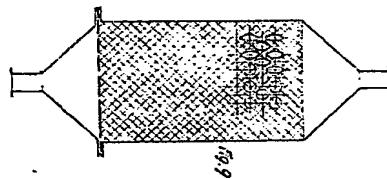


Fig. 9

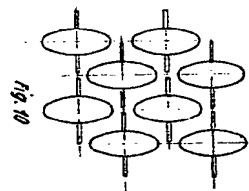
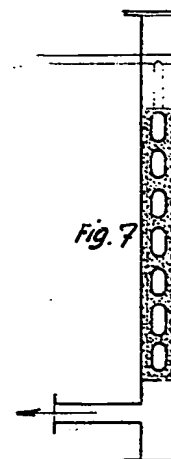
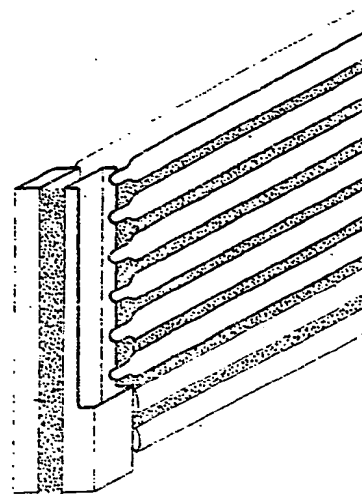
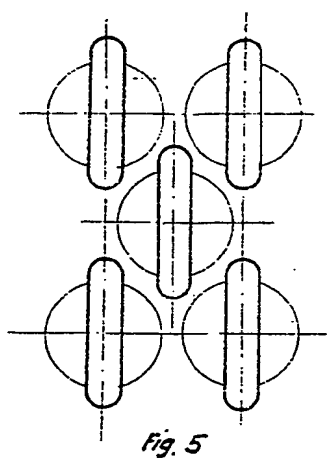
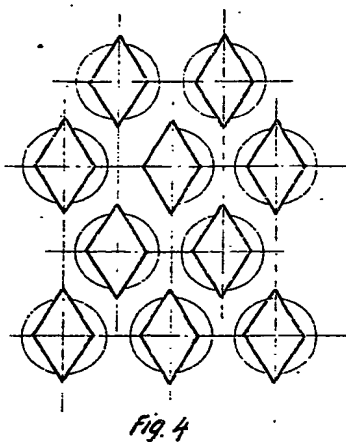
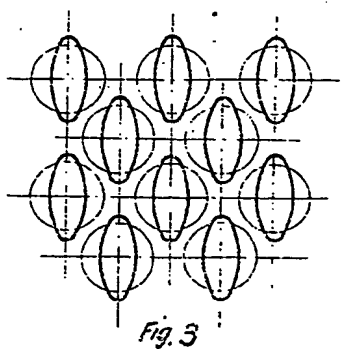


Fig. 10

Best Available Copy



Best Available Copy

Société dite :  
 in-und Verwertungs-  
 ellschaft m. b. H.

2 planches. — Pl. II

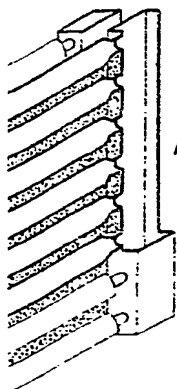


Fig. 6

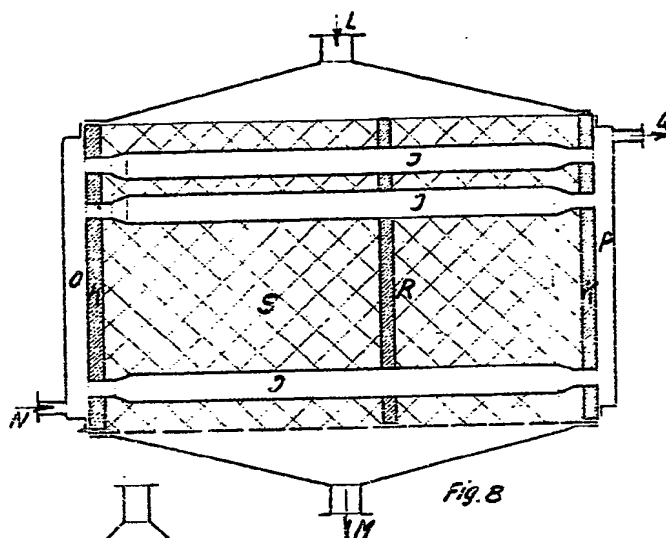
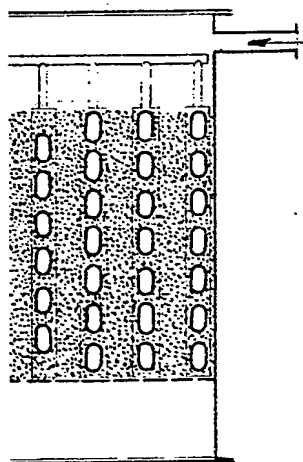


Fig. 8

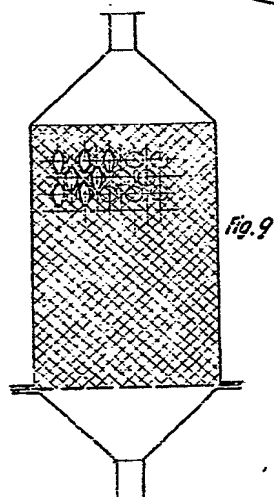


Fig. 9

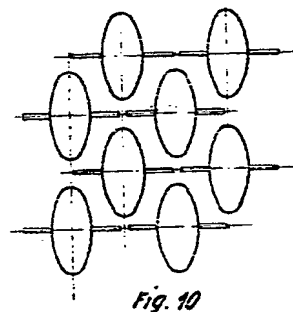


Fig. 10

Best Available Copy